

PCT

A 1-6  
世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

US 6 383 688



AG

<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>H01M 10/40</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/34471</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年7月8日(08.07.99)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="50 373 760 1066"><b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/05889  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年12月24日(24.12.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/366958 1997年12月26日(26.12.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東燃株式会社(TONEN CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8411 東京都渋谷区広尾1丁目1番39号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 稲垣裕之(INAGAKI, Hiroyuki) [JP/JP] 〒356-0051 埼玉県入間郡大井町亀久保1013-1-501 Saitama, (JP) 浅野 聡(ASANO, Satoshi) [JP/JP] 〒351-0005 埼玉県朝霞市根岸台7丁目3番8号203 Saitama, (JP) 堀井政利(HORII, Masatoshi) [JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4丁目17番21号 Kanagawa, (JP)</td><td data-bbox="760 373 1466 1066"><b>古川 寛(FURUKAWA, Hiroshi) [JP/JP]</b> 〒350-0804 埼玉県川越市下広谷1226-55-23-9 Saitama, (JP) <b>丹羽 正(NIWA, Tadashi) [JP/JP]</b> 〒356-0035 埼玉県上福岡市丸山8丁目3番110号 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 松井光夫(MATSUI, Mitsuo) 〒105-0003 東京都港区西新橋二丁目19番2号 西新橋YSビル3階 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, JP, KR, US.  添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/05889  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年12月24日(24.12.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/366958 1997年12月26日(26.12.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東燃株式会社(TONEN CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8411 東京都渋谷区広尾1丁目1番39号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 稲垣裕之(INAGAKI, Hiroyuki) [JP/JP] 〒356-0051 埼玉県入間郡大井町亀久保1013-1-501 Saitama, (JP) 浅野 聡(ASANO, Satoshi) [JP/JP] 〒351-0005 埼玉県朝霞市根岸台7丁目3番8号203 Saitama, (JP) 堀井政利(HORII, Masatoshi) [JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4丁目17番21号 Kanagawa, (JP)	<b>古川 寛(FURUKAWA, Hiroshi) [JP/JP]</b> 〒350-0804 埼玉県川越市下広谷1226-55-23-9 Saitama, (JP) <b>丹羽 正(NIWA, Tadashi) [JP/JP]</b> 〒356-0035 埼玉県上福岡市丸山8丁目3番110号 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 松井光夫(MATSUI, Mitsuo) 〒105-0003 東京都港区西新橋二丁目19番2号 西新橋YSビル3階 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, JP, KR, US.  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/05889  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年12月24日(24.12.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/366958 1997年12月26日(26.12.97) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東燃株式会社(TONEN CORPORATION)[JP/JP] 〒150-8411 東京都渋谷区広尾1丁目1番39号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 稲垣裕之(INAGAKI, Hiroyuki) [JP/JP] 〒356-0051 埼玉県入間郡大井町亀久保1013-1-501 Saitama, (JP) 浅野 聡(ASANO, Satoshi) [JP/JP] 〒351-0005 埼玉県朝霞市根岸台7丁目3番8号203 Saitama, (JP) 堀井政利(HORII, Masatoshi) [JP/JP] 〒235-0021 神奈川県横浜市磯子区岡村4丁目17番21号 Kanagawa, (JP)	<b>古川 寛(FURUKAWA, Hiroshi) [JP/JP]</b> 〒350-0804 埼玉県川越市下広谷1226-55-23-9 Saitama, (JP) <b>丹羽 正(NIWA, Tadashi) [JP/JP]</b> 〒356-0035 埼玉県上福岡市丸山8丁目3番110号 Saitama, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 松井光夫(MATSUI, Mitsuo) 〒105-0003 東京都港区西新橋二丁目19番2号 西新橋YSビル3階 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CN, JP, KR, US.  添付公開書類 国際調査報告書			
<b>(54)Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM CELLS AND METHOD OF PRODUCING THE SAME</b>  <b>(54)発明の名称</b> リチウム電池用電解液及びその製造方法  <b>(57) Abstract</b> A method of removing water content and free acids in an electrolyte for a lithium cell, and an electrolyte for a lithium cell having a small water content and a small free acid content; the method characterized by comprising (a) a step for lowering the water content by heating a solvent and vaporizing the water together with the solvent while blowing an inert gas into the solvent having a water content of not higher than 100 ppm, and (b) a step for dissolving the lithium electrolyte by maintaining the temperature of the solvent at 20 °C or lower, making it possible to decrease the water content to 3 ppm or smaller and the free acid content to less than 1 ppm.				

# (57)要約

本発明は、リチウム電池用電解液中の水分量及び遊離酸量を除去する方法、及び水分含有量及び遊離酸含有量が低いリチウム電池用電解液に関する。本発明の方法は（イ）水分含有量100ppm以下の溶媒に不活性ガスを吹き込みつつ、該溶媒を加熱して、溶媒と共に水を気化させることにより、水分含有量を低下させる工程、及び（ロ）該溶媒の温度を20℃以下に維持しつつ、リチウム系電解質を溶解させる工程、を含むことを特徴とする。本発明の方法によれば水分含有量を3ppm以下、および遊離酸含有量を1ppm未満とすることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		

## 明細書

## リチウム電池用電解液及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、リチウム電池用電解液に関し、より詳細にはリチウム電池用電解液中の水分量及び遊離酸量を除去する方法、及び水分含有量及び遊離酸含有量が低いリチウム電池用電解液に関する。

## 10 従来の技術

リチウム電池では、有機非水溶媒に六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) などのリチウム系電解質を含有させた非水電解液が電解液として用いられている。しかし、溶媒及び電解質に不純物として含まれる水分を完全に除去するのは困難であり、電解液の保存中又は電池への注入工程で水分が混入することもある。

また、不純物として微量の遊離酸が含まれる場合があり、特に加水分解や熱分解を起こし易い電解質、例えば  $\text{LiPF}_6$  等、を用いた場合は、それらが微量水分により加水分解されたり、溶解熱により熱分解されて、フッ酸が生成される。このフッ酸は電池容量や充放電のサイクル特性を低下させるだけでなく、電池内部の腐食を引き起こすという問題がある。

電解液中の水分を除去する方法としては、モレキュラーシーブ、五酸化二燐、活性アルミナ、酸化カルシウム等の金属酸化物を用いることが特開昭 59-9874 号に、リチウムイオン型モレキュラーシーブを用いることが特開昭 59-81869 号に、活性アルミナを用いることが特公平 3-49

180号にそれぞれ開示されている。

一方、遊離酸を除去する方法としては、酸化アルミニウム等の吸着剤を電池に内蔵させ、吸着除去する方法（特開平4-284372号、特開平5-315006号）、蒸留により  
5 除去する方法、アンモニウム塩の添加剤を電解液に溶解等して除去する方法（特開平第3-119667号）、水酸化リチウム、水素化リチウム等のアルカリ処理剤（特開平4-282563号）で中和して除去する方法、金属フッ化物（特開平8-321326号）を使用する方法がある。

10 しかし、固体粉末吸着剤を電池に内蔵させることによって水及び遊離酸を除去する方法は、電池の設計変更が必要となるためあまり好ましくない。また、モレキュラーシーブ等による吸着法は、それ単独では水分等の除去効果が小さい上に、使用した吸着剤の回収分離工程が必要となる。

15 特開平1-286262号には、ペンタフルオロフェニルリチウム等の有機リチウム化合物を電解液に添加して、遊離酸を除去する方法が開示されている。しかし、発明者らが検討したところ、新たな遊離酸の発生を抑制できる期間が短いという知見を得た。

20 そこで本発明は、電池の設計変更や吸着剤の回収分離工程を要すること無く、電解液から水分と遊離酸を同時に除去することができる方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、新たな遊離酸の発生を抑制する効果が長期間持続される方法を提供することを目的とする。また、本発明は水  
25 分含有量と遊離酸含有量とが共に低い電解液及び該電解液を含むリチウム電池を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、リチウム系電解質を、1種類以上の有機溶媒を含む溶媒に溶解させることを含むリチウム電池用電解液の製造方法において、

- 5 (イ) 水分含有量 100 ppm 以下の溶媒に不活性ガスを吹き込みつつ、該溶媒を加熱して、溶媒と共に水を気化させることにより、水分含有量を低下させる工程、及び
- (ロ) 該溶媒の温度を 20℃以下に維持しつつ、リチウム系電解質を溶解させる工程、
- 10 を含むことを特徴とするリチウム電池用電解液の製造方法に関する。上記工程(ロ)の後に、
- (ハ) 一般式  $\text{LiNR}^1\text{R}^2$  で表されるリチウムアミド化合物、 $\text{Li}_2\text{NR}^3$  で表されるリチウムイミド化合物、 $\text{LiBR}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7$  で表されるリチウムボロハイドライド及びリチウムボロハイドライド誘導体、
- 15  $\text{R}^8\text{Li}$  で表される有機リチウム化合物、 $\text{R}^9\text{OLi}$  で表されるリチウムアルコキシド、ならびに、 $\text{LiAlR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$  で表されるリチウムアルミニウムハイドライド及びリチウムアルミニウムハイドライド誘導体 ( $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$  は、それぞれ独立して水素又は炭化水素残基を示す) よりなる群から選ばれる少なくとも1つのリチウム化合物を電解液に含
- 20 有させる工程、
- をさらに含むことが好ましい。前記  $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$  が、それぞれ独立して水素、アルキル、アリール及びアリルよりなる群から選ばれる少なくとも1つであることがさらに好ましい。
- また、本発明は1種類以上の有機溶媒を含む溶媒に、リチウム系電解
- 25 質を含有してなるリチウム電池用電解液において、水分含有量が 3 p.p.

m以下であり、且つ遊離酸含有量がフッ酸換算で1 p p m未満であることを特徴とするリチウム電池用電解液に関する。

さらに、本発明は、本発明に従う電解液を含むリチウム電池にも関する。

5

#### 発明の実施の形態

本発明の方法は、室温にて、(イ)水分含有量100 p p m以下の有機溶媒に不活性ガスを吹き込みながら、該有機溶媒を加熱する。有機溶媒の初期水分含有量が100 p p mより  
10 多いと、加熱下での不活性ガス吹込み量が多量となり、時間的、コスト的に好ましくない。水分含有量を100 p p m以下にする方法としては、任意の方法によることができ、例えばモレキュラーシーブ等による吸着、通常の常圧もしくは減  
15 圧蒸留、または不活性ガスによるバージ等の方法によることができる。なお、水分測定は、例えば後述のカールフイッシャー法などで行なうことができる。

本発明で用いる不活性ガスの例としては窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどがあるが、コスト等の点から窒素ガスが好ましい。該不活性ガスは-40℃以下、好ましくは  
20 -60℃以下の露点を示す実質的に水を含有しないガスであることが好ましい。

不活性ガスの吹き込みは、耐有機溶媒性の管、例えばガラス管、ステンレス管等を通じて行なう。不活性ガスの流量は、処理すべき溶剂量、容器の大きさに応じて調整できるが、有  
25 機溶媒量が約4リットル程度である場合には、典型的には3

～ 5 リットル／分でよい。

上記不活性ガスの吹き込みにより、好ましくは 60 ppm 以下の水分含有量とする。実際的には、60～40 ppm 程度にすることができる。40 ppm 未満にまでするのは不活性ガス吹き込み量及び処理時間が多くなり、コスト的にも不利となる場合がある。

本発明における有機溶媒としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシタン、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル等が含まれ、これらのうちの1種又は2種以上の組合せを用いることができる。溶媒の誘電率、粘度等の点から、ジメチルカーボネート及び／又はプロピレンカーボネート、が好ましく用いられる。

本発明において、2種類の有機溶媒を混合して用いる場合には、好ましくは、少なくとも1種類の100℃未満の沸点を有する有機溶媒と、少なくとも1種類の100℃以上の沸点を有する溶媒とを組み合わせ用いる。上述した有機溶媒のうち沸点が100℃未満の有機溶媒としては、例えばジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシタン等がある。一方、沸点が100℃以上の有機溶媒には、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、等が含まれる。

上記において、沸点とは1気圧下での沸点を意味する。100℃よりも低い沸点を有する溶媒においては、該溶媒の気化乃至沸騰に伴い水がより気化し易くなり、微量の水が除去さ

れ得る。また、100℃以上の沸点を有する溶媒も150℃程度に加熱することによって、該溶媒の気化と共に微量の水が除去され得る。

不活性ガスの吹き込みを継続しながら、加熱することによって、最終的な水分含有量を3ppm以下とすることができる。なお、気化された溶媒は、回収して再び使用に供することもできる。

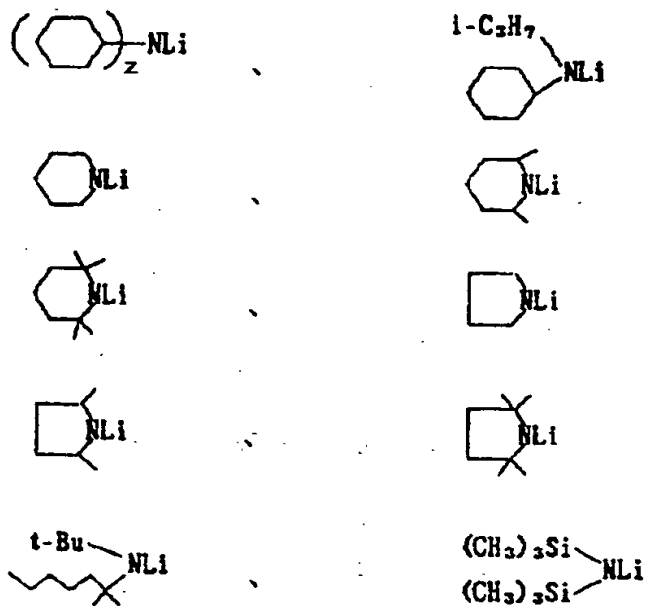
次いで、(ロ) 溶媒の温度を20℃以下に維持しつつ、リチウム系電解質を溶解させる。リチウム系電解質としては、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>など公知のものが使用される。なかでも電池性能の点からLiPF<sub>6</sub>が好ましい。

リチウム系電解質は約0.5～2.0モル／リットル、好ましくは0.7～1.5モル／リットル、より好ましくは0.8～1.2モル／リットルの濃度になるように、不活性ガス雰囲気下で溶解させる。ここで、溶媒の温度を20℃以下、好ましくは18℃以下、に維持する。これにより、溶解熱による熱分解を抑制することができる。20℃以下に維持するためには、溶媒の温度を監視しながら電解質の添加量を調整し、及び／又は電子冷却器等の公知の冷却方法を用いることができる。

得られた電解液に、モレキュラーシーブ、活性炭、活性アルミナ、酸化マグネシウム等の吸着剤を添加して、さらに脱水あるいは脱酸処理をすることが好ましい。より好ましくは、上記工程(ロ)の後に、(ハ)一般式LiNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>で表されるリチウムアミド化合物、Li<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>で表されるリチウムイミド化合物、LiBR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>R<sup>7</sup>で表されるリチウムボロハイドライド及びリチウムボロハイドライド誘導体、R<sup>8</sup>Liで表され



- る有機リチウム化合物、 $R^9 OLi$ で表されるリチウムアルコキシド、ならびに、 $LiAlR^{10}R^{11}R^{12}R^{13}$ で表されるリチウムアルミニウムハイドライド及びリチウムアルミニウムハイドライド誘導体、( $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して水素又は炭化水素残基を示す)よりなる群から選ばれる少くとも1つのリチウム化合物を電解液に含有させる。これらのリチウム化合物を添加することにより、酸含有量が低減されるだけでなく、新たな遊離酸の発生が抑制され、上記工程(イ)及び(ロ)により減じられた遊離酸濃度を長い期間持続することができる。
- 10 好ましくは、 $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して水素、アルキル、アリール、及びアリルよりなる群から選ばれる少くとも1つである。より好ましくは、 $R^1 \sim R^{13}$ は、炭素数1～6のアルキル、アリール、及びアリルよりなる群から選ばれる少くとも1つである。
- 15 一般式  $LiNR^1R^2$  で表されるリチウムアミド化合物の例には、 $LiNH_2$ 、 $LiN(CH_3)_2$ 、 $LiN(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $LiN(C_2H_5)_2$ 、 $LiN(n-C_3H_7)_2$ 、 $LiN(CH_2(C_2H_5))_2$ 、 $LiN(CH_2(C_2H_5)(CH_3))_2$ 、 $LiN(n-C_4H_9)_2$ 、 $LiN(C_5H_{11})_2$ 、 $LiN(C_6H_{13})_2$ 、 $LiN(C_6H_{11})_2$ 、 $LiN(C_6H_5)_2$ 、
- 20 さらに下記化合物等が含まれる。



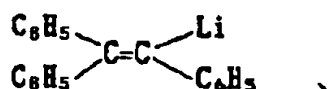
一般式  $\text{Li}_2 \text{N R}^3$  で表されるリチウムイミド化合物の例には、 $\text{Li}_2 \text{N H}$ 、 $\text{Li}_2 \text{N C H}_3$  等が含まれる。

$\text{Li B R}^4 \text{ R}^5 \text{ R}^6 \text{ R}^7$  で表されるリチウムボロハイドライド及びリチウムボロハイドライド誘導体の例には、 $\text{Li B H}_4$ 、

5  $\text{Li B (C}_2 \text{H}_5)_3 \text{H}$ 、 $\text{Li B (C}_4 \text{H}_9)_3 \text{H}$  が含まれる。

$\text{R}^8 \text{Li}$  で表される有機リチウム化合物としては、 $\text{C H}_3 \text{Li}$ 、 $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Li}$ 、 $n - \text{C}_4 \text{H}_9 \text{Li}$ 、 $s - \text{C}_4 \text{H}_9 \text{Li}$ 、 $t - \text{C}_4 \text{H}_9 \text{Li}$ 、 $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{C Li}$ 、 $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{C H}_2 \text{Li}$ 、 $(\text{C H}_3)_2 \text{N C H}_2 \text{Li}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H Li}$ 、 $\text{C H}_2 = \text{C H C H}_2 \text{Li}$ 、 $\text{C I}_3 \text{C Li}$ 、 $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Li}$  及び下記に示す

10 化合物が挙げられる。



$\text{R}^9\text{OLi}$  で表されるリチウムアルコキシドとしては  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OLi}$  等が挙げられる。

- 5  $\text{LiAlR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$  で表されるリチウムアルミニウムハイドライド及びリチウムアルミニウムハイドライド誘導体には  $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}$  が含まれる。

これらの化合物は、電解液に使用される有機溶媒によく溶け、且つ水又は遊離酸と良く反応する一方、電解質や電極活物質  
10 に対しては不活性である。

本発明の電解液は、これらの化合物の少なくとも1つを、リチウム系電解質を含む電解液に、不活性ガス雰囲気下で添加して、溶解させることによって、調製することができる。添加量は、電池の活物質、電解液の組成などに依存して、随意  
15 に定められるが、典型的には、水分及びフッ酸換算の遊離酸含有量の合計に対して約1～50倍モル当量、好ましくは1～25倍モル当量、より好ましくは1～10倍モル当量である。上記下限値より少ないと効果が得られず、一方、上限値より多くなると、溶解度の問題等が生じるので好ましくない。通常、1.3  
20 ～2.0倍モル当量、例えば約1.5モル当量でも効果が得られる。

が、所望により、上記範囲内において、より多い量を加えてもよい。

本発明の電解液は、水分含有量が 3 p p m 以下であり、且つ遊離酸含有量がフッ酸換算で 1 p p m 未満であることを特徴とする。ここで、遊離酸含有量は、実施例において詳述するように、例えば非水溶媒中で中和適定法により求めることができる。

本発明の電解液を含むリチウム電池の構成については特に制限は無く、公知のリチウム 2 次電池の構成を有することができる。負極活物質としては、例えばリチウム金属、黒鉛等の炭素質材料、を用いることができ、本発明においては炭素電極が好ましい。一方、正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等のリチウムイオン含有金属酸化物を用いることができる。また、電池は、例えば、 $\text{LiCoO}_2$  等の正極活物質と炭素電極とを、電解液を含浸させたセパレーターを挟んで対向配置させて、何らかの集電体を解してステンレス製のエキスパンドメタル等からなる偏平円缶の負極端子と正極端子と圧接成形して構成することができる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

#### 水分及び遊離酸の含有量の定量方法

実施例及び比較例において、水分含有量の測定は、電量滴定式水分測定装置を用い、カールフィッシャー法により定量した。また、遊離酸の含有量は、試料 20 g を採り、指示薬 0.1 % ブロモチモールブルー／エタノール溶液を数滴加え、0.01 規定のナトリウムメトキシド／メタノール溶液を用いて中和滴定法により定量し、得られた酸当量をフッ酸量に

換算した。

### 実施例 1

ジメチルカーボネート（以下「DMC」ということがある）  
5 及びプロピレンカーボネート（以下「PC」ということがある）は市販の試薬を用いた。各溶媒の初期水分含有量は、それぞれ736 ppm及び494 ppmであった。これら溶媒各4リットルにガラスキャピラリーを通じて、3リットル／分にて、室温で24時間、乾燥窒素ガスを吹き込んだ。得られた各溶媒の水分含有量は、それぞれ55 ppm及び12 ppm  
10 であった。窒素ガスの吹き込みを継続しつつ、両溶媒を3時間加熱し、最終的に水分含有量1.3 ppm及び0.8 ppmとなった。

上記両溶媒を恒温槽で約18℃に冷却後、体積比で4：6  
15 に混合した。該混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1モル／リットルの濃度となるように、溶媒の温度が20℃を越えないように添加量を調整しつつ、窒素ガス雰囲気下で溶解させて電解液を調製した。得られた電解液の水分含有量は2 ppmであり、また遊離酸含有量（フッ酸換算量）は、7 p  
20 pmであった。該電解液を電解液-Aとした。

電解液-Aに、*n*-ブチルリチウム（*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li）を、上記水分及び遊離酸含有量の合計量に対して約1.5倍モル当量である40 ppm添加し、窒素ガス雰囲気下、室温で24時間放置した。得られた電解液の水分含有量及び遊離酸含  
25 有量は、いずれも1 ppm未満であった。得られた電解液における遊離酸の経日変化を調査したところ、10日後においても遊離酸の増加は認められず、1 ppm未満のままであった。

実施例 2 ～ 9

実施例 1 において、 $n-C_4H_9Li$  に代えて、 $t-C_4H_9Li$ 、 $C_6H_5Li$ 、 $LiN(CH(CH_3)_2)_2$ 、 $LiN(n-C_4H_9)_2$ 、 $C_6H_5OLi$ 、 $LiBH_4$ 、及び  $LiAlH_4$  を、遊離酸含有量の合計量に対して約 1.5 倍モル量、それぞれ使用したことを除き、実施例 1 と同様にして電解液を調製した。得られた電解液の水分含有量及び遊離酸含有量は、いずれも 1 ppm 未満であった。

- 10 上記電解液における遊離酸の経日変化を調査したところ、10 日後においても遊離酸の増加は認められず、1 ppm 未満のままであった。

実施例 10

- 15 実施例 1 において、DMC に代えて 1,2-ジメトキシエタンを用いたことを除き、実施例 1 と同様にして電解液を調製した。得られた電解液の水分含有量及び遊離酸含有量は、いずれも 1 ppm 未満であった。得られた電解液における遊離酸の経日変化を調査したところ、1.0 日後においても遊離酸の増加は認められず、1 ppm 未満のままであった。

比較例 1

- 25 DMC と PC を体積比 4 : 6 で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを 1 モル／リットルの濃度になるように溶解させて電解液を調製した。この際、窒素ガス雰囲気にはせず、又、溶媒の冷却も行わなかった。得られた電解液の水分含有量は 20 ppm であり、又遊離酸含有量（フッ酸換算量）は 24 ppm であった。該電解液を電解液-B とした。この電

解液－Bに、*n*－ブチルリチウムを、上記水分及び遊離酸含有量の合計量に対して約1.5倍モル当量である200ppmの濃度で添加し、窒素ガス雰囲気下、室温で24時間放置した。得られた電解液の水分含有量は6ppmであり、遊離酸含有量は5ppmであった。該電解液における遊離酸の経日変化を調査したところ、10日後に初期の濃度を越える28ppmに達した。

#### 比較例 2

10 比較例1において、*n*－ブチルリチウムに代えて、モレキュラーシーブ（窒素ガス雰囲気下、500℃で焼成したもの）を5重量%の濃度になるように、窒素ガス雰囲気下、室温で℃で添加し、24時間放置したことを除き、比較例1と同様にして電解液を調製した。得られた電解液の水分含有量は6ppmであり、遊離酸含有量は16ppmであった。該電解液における遊離酸の経日変化を調査したところ、24日後に初期の濃度を越える24ppmに達した。

#### 産業上の利用可能性

20 本発明によれば、リチウム電池の設計変更や吸着剤の回収分離工程を要すること無く、水分と遊離酸とを同時に除去することができる。さらに、ブチルリチウム等のリチウム化合物を添加することにより、遊離酸量を1ppm未満とすることができ、且つ該微量濃度を長期間維持することができる。本発明の電解液はリチウム2次電池に好適に使用される。

## 請求の範囲

1. リチウム系電解質を、1種類以上の有機溶媒を含む溶媒に溶解させることを含むリチウム電池用電解液の製造方法において、
- 5 (イ) 水分含有量100ppm以下の溶媒に不活性ガスを吹き込みつつ、該溶媒を加熱して、溶媒と共に水を気化させることにより、水分含有量を低下させる工程、及び
- (ロ) 該溶媒の温度を20℃以下に維持しつつ、リチウム系電解質を溶解させる工程、
- 10 を含むことを特徴とするリチウム電池用電解液の製造方法。
2. 前記工程(ロ)の後に、
- (ハ) 一般式  $\text{LiNR}^1\text{R}^2$  で表されるリチウムアミド化合物、 $\text{Li}_2\text{NR}^3$  で表されるリチウムイミド化合物、 $\text{LiBR}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{R}^7$  で表されるリチウムボロハイドライド及びリチウムボロハイドライド誘導
- 15 体、 $\text{R}^8\text{Li}$  で表される有機リチウム化合物、 $\text{R}^9\text{OLi}$  で表されるリチウムアルコキシド、ならびに、 $\text{LiAlR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$  で表されるリチウムアルミニウムハイドライド及びリチウムアルミニウムハイドライド誘導体、( $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$  は、それぞれ独立して水素又は炭化水素残基を示す) よりなる群から選ばれる少なくとも1つのリチウム化合物
- 20 を電解液に含有させる工程、
- をさらに含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のリチウム電池用電解液の製造方法。
3. 前記  $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$  が、それぞれ独立して水素、アルキル、アリール及びアリルよりなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴
- 25 とする請求の範囲第2項に記載の方法。



4. 1種類以上の有機溶媒を含む溶媒に、リチウム系電解質を含有してなるリチウム電池用電解液において、水分含有量が3 ppm以下であり、且つ遊離酸含有量がフッ酸換算で1 ppm未満であることを特徴とするリチウム電池用電解液。
5. 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の方法により得られるリチウム電池用電解液。
6. 請求の範囲第4項または第5項に記載の電解液を含むリチウム電池。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 59-9874, A (Nippondenso Co., Ltd.), 19 January, 1984 (19. 01. 84) (Family: none)	1-6
A	JP, 59-81869, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 11 May, 1984 (11. 05. 84) (Family: none)	1-6
A	JP, 59-175570, A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 4 October, 1984 (04. 10. 84) (Family: none)	1-6
A	JP, 1-286262, A (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 17 November, 1989 (17. 11. 89) (Family: none)	1-6
A	JP, 3-119667, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 May, 1991 (22. 05. 91) (Family: none)	1-6
A	JP, 4-282563, A (FDK Corp.), 7 October, 1992 (07. 10. 92) (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:          "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance          "E" earlier document but published on or after the international filing date          "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)          "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means          "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention          "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone          "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art          "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
8 March, 1999 (08. 03. 99)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 1999 (16. 03. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

PCT/JP98/05889

OCID: <WO\_9934471A1\_1\_>

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05889

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl.<sup>8</sup> H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1998年  
日本国登録実用新案公報 1994-1998年  
日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 59-9874, A (日本電装株式会社), 19. 1月. 1 984 (19. 01. 84), (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 59-81869, A (日立マクセル株式会社), 11. 5 月. 1984 (11. 05. 84), (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 59-175570, A (東芝電池株式会社), 4. 10 月. 1984 (04. 10. 84), (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 1-286262, A (日本電信電話株式会社), 17. 1 1月. 1989 (17. 11. 89), (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 99

国際調査報告の発送日

16.03.1999

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

種 村 慈 樹

4 K

7 6 2 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-119667, A (松下電器産業株式会社), 22. 5月. 1991 (22. 05. 91), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 4-282563, A (富士電気化学株式会社), 7. 10月. 1992 (07. 10. 92), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 4-284372, A (ソニー株式会社), 8. 10月. 1992 (08. 10. 92) & US, 5168019, A	1-6
A	JP, 5-315006, A (ソニー株式会社), 26. 11月. 1993 (26. 11. 93), (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 6-23209, A (ミネソタ マイニング アンド マニ ュファクチャリング カンパニー), 1. 2月. 1994 (01. 02. 94) & EP, 550200, A	1-6
A	JP, 8-321326, A (三洋電機株式会社), 3. 12月. 1996 (03. 12. 96), (ファミリーなし)	1-6

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**